Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 5, Dec.-Jan. 2024, p. 541-554

Investigation of Nitrate Adsorption Isotherms by Iron (III) and Zinc-coated Biochars Using Ultrasonic

M.R. Alashti[1], M. Khoshravesh[2]*, F. Sadegh-Zadeh[3], H.M. Azamathulla[4]

1 and 2- Ph.D. Student of Irrigation and Drainage and Associate Professor, Water Engineering Department, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: m.khoshravesh@sanru.ac.ir)
3- Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran
4- Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, The University of the West Indies, St. Augustine Campus, St Augustine, Trinidad and Tobago

Received:	01-02-2024	**How to cite this article:** Alashti, M.R., Khoshravesh, M., Sadegh-Zadeh, F., & Azamathulla, H.M. (2024). Investigation of nitrate adsorption isotherms by iron(III) and zinc-coated biochars using ultrasonic assistance. *Journal of Water and Soil, 38*(5), 541-554. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86650.1379
Revised:	13-09-2024	
Accepted:	19-09-2024	
Available Online:	19-09-2024	

Introduction

The rapid growth and development of urban communities, coupled with the increased industrial and economic activities in recent years, have led to the production and release of various pollutants into the environment. These pollutants have adverse effects on human health, living organisms, and the overall environment. With limitations in water resources, insufficient rainfall, the looming risk of water crises in many countries, and the escalating pollution of surface and underground water, there is a pressing need for environmental solutions to mitigate these issues. It is important to acknowledge that wastewater often contains pollutants that may render it unsuitable for certain applications. The utilization of biochar derived from cost-effective materials and innovative technologies such as ultrasonics is one avenue that warrants exploration for enhancing water quality. In this approach, a nitrate solution is exposed to both an adsorbent and ultrasonic waves. This dual treatment induces changes in the physical and chemical properties of water, thereby offering potential improvements in water quality.

Materials and Methods

This study aimed to explore the impact of utilizing biochar derived from rice straw, which was coated with iron(III) and zinc cations, and subjected to ultrasonication, on the nitrate adsorption process from aqueous solutions. In order to produce biochar, cheap materials of rice straw were used. The chopped straw was placed in the electric furnace and heated for one hour to reach the desired temperature. Then it was kept at that temperature for 2 hours. After that, the obtained biochar was washed three times with distilled water at a ratio of 1:20 and dried in an oven at 70°C for 24 hours. In this study, two temperature levels, 350 °C and 650 °C, were used for biochar production. Based on the results from pre-tests, it was found that biochars produced at 650 °C exhibited higher nitrate removal efficiency. These biochars were then used for the continuation of the experiments. To optimize the adsorbent dose, pre-tests were conducted using doses of 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, and 1 gram of the adsorbent with 40 ml of nitrate solution. The concentrations of nitrate solution tested were 20, 45, 80, 100, 150, and 200 mg L^{-1}. The research involved conducting experiments to determine the optimal parameters for each treatment, with three repetitions conducted in the water quality laboratory of Sari agricultural sciences and Natural Resources University during the years 2021 and 2022. The treatments comprised biochar (B), biochar and ultrasonic (BU), biochar with iron(III) coating (BF), biochar

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86650.1379

with iron(III) coating and ultrasonic (BFU), biochar with zinc coating (BZ), and biochar with zinc coating and ultrasonic (BZU). In this investigation, Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were examined.

Results and Discussion

The results indicated that the BF and BFU treatments exhibited a higher maximum adsorption capacity. The Freundlich isotherm demonstrated higher correlation coefficients for BF, BFU, BZ, and B, suggesting a superior fit of the Freundlich model in these treatments. The better fit of the Freundlich adsorption isotherm indicates the heterogeneity of biochar surface adsorption sites, which means that the adsorption process is not confined to a single constituent layer. Nitrate adsorption on biochar surface is probably influenced by electrostatic adsorption and ion exchange. Conversely, the BZU and BU treatments showed a better fit with the Langmuir model. In the analysis of the Freundlich isotherm, n_f values revealed that BF, BFU, and BZ treatments exhibited a favorable adsorption state with a desirable curve shape. The B treatment displayed a normal adsorption state with a linear curve shape, while BU and BZU treatments showed a weak adsorption state with an unfavorable curve shape. The elevated values of adsorption capacity (K_F) obtained for BF, BFU, and BZ, namely 1909.414, 1484.22, and 386.63 ((mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$), respectively, underscore the high nitrate adsorption capacity of these treatments. Also, biochars coated with iron(III) and with iron solution concentration of 10000 mg L^{-1} had a very good performance in removing nitrate from aqueous solutions. The new ultrasonic technology was able to improve the performance of the tested adsorbents in a period of 5 minutes without the need to stir the mixture of biochar and nitrate solution in the obtained equilibrium times, which were between 60 and 120 minutes. Application of this technology can be effective and useful in increasing the economic benefits of using limited water resources and increasing the efficiency of water consumption.

Conclusion

The utilization of cost-effective biochars derived from rice straw, along with the application of ultrasonic technology, can substantially decrease nitrate levels in aqueous solutions. In the case of biochar with iron(III) coating, biochar with iron(III) coating combined with ultrasonic treatment, and biochar combined with ultrasonic treatment, there is a notable affinity for nitrate to be adsorbed onto the surface of the adsorbent.

Keywords: Adsorbent, Adsorption capacity, Freundlich, Linear isotherm

نشریه آب و خاک

https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸ شماره ۵، آذر- دی ۱۴۰۳، ۵۵۴-۵۴۱

بررسی همدماهای جذب نیترات توسط زغال‌های زیستی پوشش‌داده شده با آهن(III) و روی به کمک اولتراسونیک

محمد رضا آلاشتی[۱]- مجتبی خوش‌روش[۲]*- فردین صادق‌زاده[۳]- هازی محمد عظمت الله[٤]

تاریخ دریافت:۱۴۰۲/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش:۱۴۰۳/۰۶/۲۹

چکیده

نیترات یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها در منابع آبی می‌باشد که سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی می‌شود. این پژوهش با هدف بررسی همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ، در توصیف جذب نیترات توسط اشکال مختلف زغال‌های زیستی انجام شد. در این پژوهش پس از انجام پیش‌آزمایشات بهینه‌سازی دوز جاذب در نسبت‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ گرم از جاذب و ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات، غلظت‌های ۲۰، ۴۵، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر محلول نیترات (از منبع نیترات پتاسیم) مورد بررسی قرار گرفت. تیمارهای آزمایشی شامل زغال زیستی (B)، زغال زیستی و اولتراسونیک (BU)، زغال زیستی با پوشش آهن(III) (BF)، زغال زیستی با پوشش آهن(III) و اولتراسونیک (BFU)، زغال زیستی با پوشش روی (BZ) و زغال زیستی با پوشش روی و اولتراسونیک (BZU) و تعداد تکرار ۳ عدد بود. نتایج نشان داد تیمارهای BF و BFU به‌ترتیب با مقادیر جذب ۳/۳۴ و ۳/۶۶ میلی‌گرم بر گرم دارای ماکزیمم ظرفیت جذب بود. همدمای فروندلیچ، با توجه به مقادیر ضرایب تعیین بالاتر و RMSE کمتر برازش بهتری را برای داده‌های جذب نشان داد. در بررسی همدمای فروندلیچ، مقادیر n (درجه‌ی همگنی سطوح جذب‌کننده)، برای تیمارهای BF و BFU (با مقادیر بین ۲ تا ۱۰) نشان‌دهنده‌ی همدما از نوع مطلوب بود. مقادیر بالای ظرفیت جذب (K_F) به‌دست آمده برای BF و BFU که به‌ترتیب ۱۹۰۹/۴۱۴ و ۱۴۸۴/۲۲ ($(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$) است، نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب بالای این جاذب‌ها برای نیترات است. مقایسه‌ی مقادیر به‌دست آمده برای درصد حذف نیترات از محلول، ضریب تعیین همدماها و نیترات جذب‌شده در واحد وزن ماده‌ی جذب‌کننده (q_e)، نشان داد اولتراسونیک اثرات مثبتی بر فرآیند جذب نیترات توسط بیوچار دارد.

واژه‌های کلیدی: جاذب، ظرفیت جذب، فروندلیچ، همدمای خطی

مقدمه

صنعتی شدن و افزایش جمعیت در طول سالیان متمادی، سبب وخیم شدن سطح کیفیت آب شده است (Sainan & Sartaj, 2016). محدودیت‌های موجود در منابع آب، کمبود بارش‌ها، خطر بحران آب در کشورها و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک طرف و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی از طرف دیگر، تلاش‌ها برای یافتن راه‌حل‌های زیست‌محیطی برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی را اجتناب‌ناپذیر می‌کند (Abd-Elaty *et al.*, 2022). تخمین‌های اولیه نشان‌دهنده‌ی این موضوع است که بیش از یک میلیارد و صد میلیون نفر در جهان به نوعی با مشکل تأمین آب سالم روبه‌رو هستند (Westlund, 2014). اثرات آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی به

۱ و ۲- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی و دانشیار، گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

(*- نویسنده مسئول: Email: m.khoshravesh@sanru.ac.ir)

۳- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۴- استاد گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه هند غربی، ترینیداد و توباگو

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86650.1379

نیترات در بسیاری از مناطق دنیا به‌صورت یک مشکل جدی مطرح است. این موضوع در قرن گذشته به دلیل وجود مواد مغذی ناشی از فعالیت‌های کشاورزی فشرده و تخلیه‌ی فاضلاب شهری تشدید شده است، که منجر به بروز اتروفیکاسیون[1] (غنی شدن محیط‌های آبی از ترکیبات محلول است که رشد بیش از اندازه‌ی برخی جانداران زنده را سبب می‌شود (Serediak *et al.*, 2014)) و هیپوکسی[2] (کمی اکسیژن) در اکوسیستم‌های آبی شده است (Reusch *et al.*, 2018). یون نیترات نسبتا غیرسمی است اما احیای آن توسط میکروارگانیسم‌ها به نیتریت می‌تواند خطرات بهداشتی جدی را برای انسان ایجاد نماید. از جمله بیماری متهموگلوبینمی[3] (اختلال خونی که در آن گلبول‌های قرمز با هموگلوبین غیرطبیعی تولید می‌شود) که به دلیل اتصال نیتریت به هموگلوبین خون ایجاد می‌شود می‌تواند دارای اثر کشندگی به‌ویژه برای نوزادان باشد (Alashti *et al.*, 2024)، علاوه براین تشکیل نیتروزامین توسط نیتریت می‌تواند خطر ابتلا به سرطان دستگاه گوارش را افزایش دهد (Mook *et al.*, 2012). از دیگر اثرات نیترات می‌توان به بیماری سندروم کودک آبی[4] (این سندروم در نوزاد و در اثر کاهش میزان هموگلوبین در خون نوزاد ایجاد می‌شود و در نتیجه‌ی آن پوست بدن نوزاد در برخی نواحی کبود و به رنگ آبی در می‌آید)، اختلال در تیروئید، گواتر، افزایش فشار خون، کمبود ویتامین A، اختلالات تولید مثل، سقط جنین و کاهش شیر در دام اشاره نمود (Shakeri *et al.*, 2017). تمامی این موارد حذف نیترات را از آب برای مطابقت با محدودیت مجاز سازمان بهداشت جهان (WHO) که به میزان ۴۵ میلی‌گرم در لیتر در آب آشامیدنی می‌باشد، برای رفع نگرانی‌های بهداشتی ضروری می‌کند (Caravelli *et al.*, 2012). بنابراین حذف یون‌های نیترات از آب به دلیل نگرانی‌های بهداشتی آن ضروری است. در این راستا ارایه‌ی روش‌هایی به‌منظور کاهش نیترات از آب‌های آلوده، امری لازم و اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

تبادل یونی[5]، اسمز معکوس[6]، دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی[7] و احیای شیمیایی[8] از جمله روش‌هایی هستند که تاکنون برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش‌های ذکر شده ضمن آن که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند از نظر اقتصادی نیز بعضاً گران قیمت هستند (Karimi *et al.*, 2010). در میان این روش‌ها، جذب سطحی به‌ویژه با استفاده از زغال زیستی در سال‌های اخیر به دلیل کارایی بالاتر، مقرون‌به‌صرفه بودن، سهولت استفاده و سازگاری با محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. زغال زیستی به‌عنوان یک ماده‌ی امیدوارکننده برای حذف نیترات و آمونیوم در نظر گرفته شده است (Tang *et al.*, 2019). جذب سطحی فرایندی می‌باشد که در طی آن مولکول‌های ماده‌ی جذب‌شونده موجود در یک محلول به‌سمت سطوح داخلی و خارجی یک ماده‌ی جاذب کشیده شده و تجمع می‌یابند. محققان همواره به‌دنبال انتخاب موادی ارزان‌قیمت برای جاذب‌ها هستند که بتوانند به‌عنوان جایگزین‌های ارزان، در دسترس و دوستدار محیط‌زیست مورد استفاده قرار گیرند. زغال زیستی[9] نوعی ماده‌ی آلی سیاه‌رنگ مقاوم به تجزیه، دانه‌ریز و غنی از کربن است، که به‌وسیله‌ی حرارت دادن زیست‌توده‌هایی مانند پسماندهای آلی، بقایای گیاهی، چوب، کود دامی، فاضلاب و غیره در شرایط محدود یا عاری از اکسیژن تولید می‌شود. نام‌های دیگر این ماده کربن سیاه و اگریچار[10] می‌باشد (Miler *et al.*, 2011). با توجه به همنامی و منفی بودن بار زغال‌های زیستی و نیترات، استفاده از پل‌های کاتیونی نظیر آهن سه ظرفیتی، روی، منگنز و غیره می‌تواند در پژوهش‌های مربوط به جذب نیترات و دیگر آلاینده‌های آنیونی با بار منفی مورد استفاده قرار گیرد. فراستی و صیادی (Farasati & Saiadi, 2023) در ارزیابی توانایی کربن فعال به‌عنوان جاذب در خارج‌سازی نیترات از آب، به بررسی اثر زمان تماس در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه پرداختند و بیان کردند که میزان جذب نیترات، در ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه به حداکثر میزان خود رسید. همچنین این محققان نشان دادند حداکثر جذب نیترات توسط کربن فعال در pH=2 رخ داد و با افزایش غلظت اولیه‌ی نیترات، راندمان حذف افزایش یافت به نحوی‌که بیشترین راندمان در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۸۸/۸۶ درصد تعیین شد. قربانی و همکاران (Ghorbani *et al.*, 2022) کارایی سه جاذب زغال زیستی باگاس نیشکر، سرامیک شکسته شده و کوکوپیت در جذب نیترات از محلول آبی را بررسی کردند. در این تحقیق از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH، دما و مقدار جاذب بر عملکرد پاسخ (جذب نیترات) استفاده شد که نتایج حاکی از آن بود که با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس میزان حذف نیترات افزایش یافته در حالی‌که با افزایش pH و غلظت اولیه‌ی نیترات کارایی حذف آن کاهش می‌یابد. همچنین نتایج بررسی هم‌دماهای آن‌ها نشان داد که هر ۳ جاذب مورد مطالعه، سازگاری بیشتری با مدل لانگمویر داشتند. دهقان و همکاران (Dehgan *et al.*, 2021) کارایی حذف نیترات توسط جاذب برگ راش در آزمایش‌های پیوسته (روش استفاده از ستون‌های جاذب) و ناپیوسته (سنتیک جذب) را مورد بررسی قرار دادند. در طی آزمایش‌های ناپیوسته، اثرات pH، زمان تماس، جرم

1- Eutrophication
2- Hypoxia
3- Methemoglobinemia
4- Blue Baby
5- Ion-exchange
6- Reverse Osmosis
7- Biological Denitrification
8- Chemical Reduction
9- Biochar
10- Agrichar

جاذب و غلظت‌های اولیه‌ی نیترات بر حذف نیترات بررسی شد. نتایج بیانگر این موضوع بود که با افزایش pH، بازدهی و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. مدل‌های توماس[1]، دوز-پاسخ[2] و یون-نلسون[3] بر نتایج حاصل از آزمایش‌های پیوسته برازش داده شدند و مدل توماس با دقت بالایی بر داده‌های آزمایشگاهی برازش یافت. الماسی و همکاران (Almasi *et al.*, 2017) با بررسی حذف فنل از محلول‌های آبی توسط عوامل اکسایندهٔ پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریدات (یک اکسی‌آنیون از عنصر ید) فعال‌سازی شده با امواج فراصوت نشان دادند فرایند توام اولتراسونیک و پرسولفات در شرایط بهینه‌ی بهره‌برداری نسبت به دو فرآیند دیگر (پراکسید هیدروژن و پریدات فعال‌سازی شده با امواج فراصوت) دارای بیشترین راندمان بوده و پرسولفات می‌تواند به‌عنوان اکسیدکننده‌ای مناسب به همراه اولتراسونیک در حذف فنل در محیط‌های آبی مختلف مورد استفاده قرار بگیرد. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته تاکنون پژوهشی در رابطه با بررسی و مقایسه‌ی همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ در فرآیند جذب نیترات در حضور اولتراسونیک توسط زغال‌های زیستی پوشش داده شده با آهن(III) و روی انجام نشده است؛ لذا این تحقیق با هدف بررسی تأثیر کاربرد زغال زیستی، زغال زیستی با پوشش‌های آهن(III) و روی (II) برکاهش نیترات از محلول آبی و اثر اولتراسونیک بر فرآیندهای مذکور انجام شد.

مواد و روش‌ها

ساخت زغال زیستی

به منظور تولید زغال زیستی، مواد ارزان قیمت کاه برنج خرد شده با اندازه‌ی متوسط قطعات ۲ تا ۳ سانتی‌متر، درون کوره‌ی برقی و بدون حضور اکسیژن قرار داده شد و به مدت یک ساعت حرارت داده شد تا به دمای ۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رسید (پرولیز کامل) و پس از آن به‌مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری شد. بعد از آن زغال زیستی به‌دست آمده ۳ بار توسط آب مقطر با نسبت ۱:۲۰ شسته شد و در آون با دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

پوشش‌دار کردن زغال‌های زیستی

با هدف ایجاد پل‌های کاتیونی در ساختمان زغال زیستی، محلول‌هایی با حل کردن کلرید روی ($ZnCl_2.4H_2O$) و کلرید آهن(III) ($FeCl_3.6H_2O$) در آب مقطر تهیه شد. غلظت‌های ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای Fe^{3+} و ۱۰۰۰۰، ۳۰۰۰۰ و ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای Zn^{2+} استفاده شد. پس از آماده شدن محلول‌ها، زغال‌های زیستی به نسبت یک گرم جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول در محلول‌ها مخلوط شدند. سپس مخلوط به‌مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر تکان داده شد. پس از آن جاذب‌های پوشش داده شده سه بار با آب مقطر به نسبت ۱:۲۰ شسته و در آون با دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شدند (Zameni *et al.*, 2016). با توجه به عملکرد بهتر زغال زیستی پوشش‌داده شده‌ی آهن(III) با غلظت محلول ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زغال زیستی پوشش‌داده شده روی با غلظت محلول ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حذف نیترات، از این ۲ پوشش برای ادامه‌ی آزمایش‌ها استفاده شد.

آماده‌سازی محلول نیترات

برای تهیه‌ی غلظت‌های مختلف نیترات (۲۰، ۴۵، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) از نمک نیترات پتاسیم (KNO_3) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. تنظیم pH محلول‌ها نیز در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۷، ۸ و ۱۰ توسط هیدروکسید سدیم ۱ نرمال و اسید هیدروکلریک ۱ نرمال انجام شد.

دستگاه اولتراسونیک

در این پژوهش از دستگاه اولتراسونیک مدل FS-450 با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و توان ۴۵۰ وات برای تولید امواج فراصوت استفاده شد. به منظور بررسی اثر اولتراسونیک بر فرآیند جذب نیترات با زغال زیستی، در طول آزمایش‌های مربوط به فراصوت، نمونه‌های مخلوط شده با جاذب به‌مدت ۵ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفتند.

اعمال تیمار

در این پژوهش، با در نظر گرفتن نوع جاذب و اعمال یا عدم اعمال اولتراسونیک در مجموع ۶ تیمار برای جذب نیترات به شرح ذیل در نظر گرفته شد:

۱. زغال زیستی (B)
۲. زغال زیستی با پوشش آهن(III) (BF)
۳. زغال زیستی با پوشش روی (II) (BZ)
٤. زغال زیستی به همراه اولتراسونیک (BU)
٥. زغال زیستی با پوشش آهن(III) به همراه اولتراسونیک (BFU)
٦. و زغال زیستی با پوشش روی (II) به همراه اولتراسونیک (BZU)

در تمامی آزمایش‌ها تعداد تکرارها ۳ در نظر گرفته‌شد و مقادیر بهینه‌ی زمان تعادل، pH و دوز جاذب بدست آمده برای هر تیمار در پیش‌آزمایش‌ها، در آزمایش نهایی لحاظ شده‌است که در جدول ۱ ذکر شده‌است.

1- Thomas model
2- Dose-Response model
3- Yoon-nelson model

جدول ۱- شرایط بهینه‌ی به دست آمده در پیش‌آزمایش‌ها برای تیمارهای مختلف

Table 1- Optimal conditions obtained in pre-tests for different treatments

پارامتر Parameter	BZU	BZ	BFU	BF	BU	B
زمان تعادل Equilibrium time (min)	5.0	120.0	5.0	60.0	5.0	60.0
pH	10.0	2.0	7.0	4.0	2.0	2.0
دوز جاذب Adsorbent dose (g l^{-1})	7.5	25.0	25.0	25.0	7.5	25.0
ظرفیت جذب نیترات Nitrate adsorption capacity (mg g^{-1})	5.8	1.0	3.1	3.0	4.1	0.9

B؛ زغال زیستی، BU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی، BZ؛ زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BZU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BF، زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر
BFU، اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر.

B; Biochar, BU; Ultrasonic and biochar, BZ; Biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},
BZU; Ultrasonic and biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},
BF, biochar (650 °C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1},
BFU, ultrasonic and biochar (650°C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1}.

با توجه به نتایج پیش‌آزمایش‌ها مقدار نیترات جذب‌شده با کاهش pH محلول برای تیمارها افزایش یافت و به حداکثر جذب در سطوح pH ۲ و ۴ رسید. در مقادیر pH بالاتر، به‌دلیل افزایش مکان‌های دارای بار منفی روی سطح جاذب که ناشی از برهمکنش‌های الکترواستاتیکی می‌باشد، جذب کمتر یا دافعه‌ی بیشتری وجود دارد. کیلپیما و همکاران (Kilpimaa *et al.*, 2015) نیز خاطرنشان کردند که سطح جاذب در شرایط قلیایی دارای بار منفی است که منجر به دفع بین نیترات و بار سطحی جاذب می‌شود و در نتیجه از جذب نیترات جلوگیری می‌کند. برای انجام آزمایش‌ها ابتدا با توجه به دوز جاذب بهینه‌ی به‌دست آمده برای هر تیمار، مقدار مورد نیاز از هر یک از جاذب‌ها درون لوله‌ی سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۴۰ میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم در pH بهینه با غلظت‌های ۲۰، ۴۵، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به لوله‌ها افزوده شد و در مدت زمان تعادل مورد نظر برای هر جاذب، شیک شدند. در تیمارهای همراه با اولتراسونیک به همین نسبت جاذب و محلول نیترات مخلوط شده و به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. در تیمارهای توام با اولتراسونیک از دستگاه اولتراسونیک FS-450 استفاده شد. این دستگاه دارای این قابلیت می‌باشد که علاوه‌بر گسیلش امواج به صورت پیوسته، امواج مافوق صوت را به صورت غیرپیوسته و با فاصله‌ی زمانی چند ثانیه مکث نیز گسیل دهد که با انتخاب حالت غیرپیوسته به دلیل فاصله‌ی زمانی اعمال شده دمای محلول تغییرات محسوسی نداشت. در این پژوهش کلیه‌ی آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. پس از پایان زمان تماس جاذب و جذب‌شونده، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی و فیلتر سرنگی با اندازه‌ی منافذ ۰/۲۲ میکرومتر (Econofilter 0.22 µm PTFE) صاف شدند و غلظ نیترات باقی‌مانده در آن مطابق روش زیر اندازه‌گیری گردید.

روش‌های اندازه‌گیری نیترات

روش ارائه شده توسط کاتالدو و همکاران (Cataldo *et al.*, 1975) برای اندازه‌گیری مقدار باقیمانده‌ی نیترات در محلول‌های آزمایش استفاده شد. در این روش پس از آماده‌سازی نمونه‌های آزمایش‌ها، شاهد و استاندارد، ۰/۵ میلی‌لیتر از نمونه‌ها را درون فالکون‌های ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۱ میلی‌لیتر از اسید سالسیلیک ۵ درصد (که با نسبت ۵ گرم اسید سالسیلیک در ۹۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۶ درصد ساخته می‌شود) افزوده شد. نمونه‌ها محکم تکان داده‌شدند و به‌مدت ۱۵ دقیقه بر روی شیکر با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. در این مرحله نمونه‌ها به رنگ صورتی تا قرمز کم‌رنگ دیده می‌شوند. سپس به محلول‌ها میزان ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۴ نرمال اضافه شده و پس از تکان دادن با دست، برای حدود ۳۰ دقیقه بر روی شیکر قرار داده شد که در این مرحله نمونه‌ها بسته به میزان نیترات آن‌ها به رنگ‌های زرد تا فسفری دیده می‌شوند. با توجه به تعداد نمونه‌ها و سرد شدن نمونه‌ها و امکان رسوب و تخریب آن‌ها می‌توان زمان ملندن نمونه‌ها در ۲

مرحله‌ی قبلی بر روی شیکر را کوتاه‌تر در نظر گرفت. پس از انجام مراحل مذکور برای خواندن نمونه‌ها و تعیین میزان جذب نیترات از محلول‌ها از اسپکتروفتومتر مدل SP-UV 300SRB در طول موج ۴۱۰ نانومتر استفاده شد. برای محاسبه‌ی درصد جذب نیترات توسط زغال‌های زیستی از معادله‌ی زیر استفاده شد. در این معادله، C_0 غلظت اولیه‌ی نیترات در محلول (میلی‌گرم برلیتر)، Ce غلظت تعادلی نیترات در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و R درصد حذف نیترات می‌باشد.

$$\%R=\frac{(C_0\text{-}C_e)}{C_0}\times 100 \tag{۱}$$

همدمای لانگمویر

این همدما در زمینه‌ی جذب سطحی تک‌لایه معتبر بوده و در آن فرض شده است که مناطق جذب واقع بر سطح جاذب به‌صورت یکنواخت می‌باشد و همگی دارای قدرت جذب مشابه هستند. فرم خطی و غیرخطی همدمای لانگمویر در رابطه‌های (۲) و (۳) بیان شده است که در آن q_e میزان نیترات جذب شده در واحد جرم جاذب (mg g^{-1})، Q_m ماکزیمم ظرفیت جذب، C_e غلظت نیترات تعادلی در محلول بعد از رسیدن به حالت تعادل ($mg\ L^{-1}$)، و K_L شدت جذب تعادلی همدمای لانگمویر ($L\ mg^{-1}$) می‌باشد. با رسم نمودار $\frac{1}{qe}$ (بر روی محور عمودی) در برابر $\frac{1}{Ce}$ (بر روی محور افقی) خط راستی بدست می‌آید که از عرض از مبدا و شیب این نمودار به‌ترتیب $\frac{1}{Qm}$ و $\frac{1}{Qm\times KL}$ به‌دست آمده و از این مقادیر، مقدار پارامترهای K_L و Q_m بدست می‌آید. در این پژوهش از فرم خطی همدمای لانگمویر استفاده شد.

$$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{k_l q_m}\times(\frac{1}{C_e})+\frac{1}{q_m} \tag{۲}$$

$$q_e=(\frac{q_m\times k_l\times C_e}{1+k_l C_e}) \tag{۳}$$

ضریب K_L به انرژی جذب وابسته بوده و با تخمین آن می‌توان پارامتر تعادلی[1] یا فاکتور جداسازی[2] را که معیار مناسبی برای تعیین کارایی مدل در توصیف داده‌های جذب می‌باشد، طبق رابطه‌ی ۴ محاسبه کرد. بازه‌ی مقادیر این پارامتر در جدول ۲ نشان داده شد. مطابق جدول فقط مقادیر RL بین صفر و یک بیانگر این موضوع می‌باشد که جذب سطحی آلاینده بر روی جاذب در وضعیت مطلوبی قرار دارد.

$$R_L=\frac{1}{1+K_l C_e} \tag{۴}$$

جدول ۲- مقادیر مختلف R_L

Table 2- Different values of R_L

وضعیت جذب سطحی Surface adsorption state	مقادیر R_L R_L values
نامطلوب Undesirable	$R_L > 1$
خطی Linear	$R_L = 1$
مطلوب Desirable	$0 < R_L < 1$
برگشت‌پذیر Reversible	$R_L = 0$

همدمای فروندلیچ

از مدل فروندلیچ برای توصیف جذب سطحی در چند لایه و در سطوح ناهمگن استفاده می‌شود. در مدل مذکور فرض شده است که سطح از نظر انرژی دارای توزیع غیریکنواختی می‌باشد. فرم غیرخطی و خطی معادله‌ی فروندلیچ در معادلات (۵) و (۶) ارائه شده‌است. در این پژوهش از فرم خطی معادله‌ی فروندلیچ استفاده شد.

$$q_e=k_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{۵}$$

$$\log q_e=\log k_f+\frac{1}{n}(\log C_e) \tag{۶}$$

در روابط فوق، K_F ($(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$) و n (بدون بعد)، به‌ترتیب ثابت‌هایی هستند که با ظرفیت جذب و شدت جذب مرتبط هستند (Yazdani Sheldarreh *et al.*, 2018). ظرفیت جذب K_F داده‌های جذب را در حالت عملی به خوبی توصیف کرده و می‌توان بر اساس آن ظرفیت جذب جاذب‌ها را برای آلاینده‌های مورد نظر بررسی نمود. به این صورت که هر چه K_F بزرگ‌تر باشد، نشان‌دهنده بالاتر بودن ظرفیت جذب جاذب برای ماده‌ی جذب‌شونده می‌باشد. درحالی که n بیان‌کننده‌ی نحوه‌ی توزیع ذرات مواد جذب‌شونده به سطح ماده‌ی جاذب می‌باشد و هر چه مقدار آن به صفر نزدیک‌تر باشد ناهمگنی سطح افزایش یافته و نشان‌دهنده‌ی شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. بازه‌ی مقادیر پارامتر n در جدول ۳ نشان داده شد (Jaafarzadeh *et al.*, 2012). در بررسی مدل فروندلیچ با رسم نمودار (بر روی محور عمودی نمودار) بر حسب $\log(c_e)$ (بر روی محور افقی نمودار) خط مستقیمی به‌دست آمده که از شیب و عرض از مبدأ آن به‌ترتیب 1/n و $\log(K_F)$ حاصل می‌شود.

1- Equilibrium parameter

2- Separation factor

جدول ۳- مقادیر مختلف n

Table 3- Different values of n

شکل منحنی Curved Shape	وضعیت جذب Adsorption Status	مقادیر n The Values of n
نامطلوب Undesirable	ضعیف Weak	n < 1
خطی Linear	معمولی Normal	۱ < n < ۲
مطلوب Desirable	خوب Good	2 < n < 10

تقسیم‌بندی همدماهای جذب به روش آیوپاک

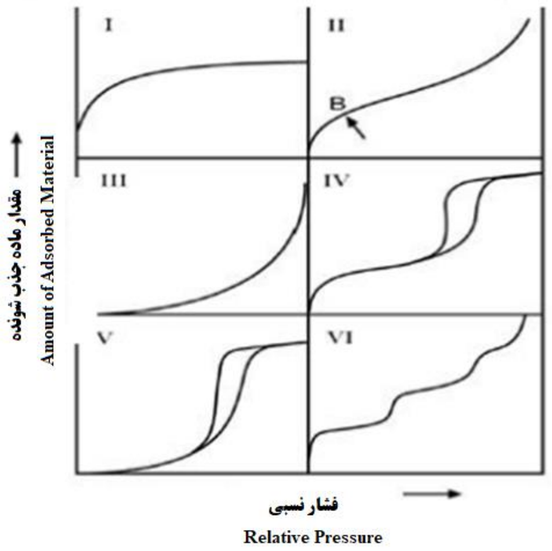
براساس مطالعات گسترده‌ی (Brunauer *et al.*, 1938) در سال ۱۹۸۵ آیوپاک همدماهای جذب را به شش دسته تقسیم‌بندی کرد. با توجه به شکل ۱ منحنی اول همدمای برگشت‌پذیر نوع اول بوده که نمودار مقدار جذب‌شونده بر حسب گرادیان (فشار) نسبی آن مقعر است و در فشار نسبی موجود، مقدار جذب‌شونده، مقداری مشخص است. این نوع نمودار، در جذب فیزیکی همدمای جذب مواد میکروحفره دیده می‌شود. پر شدن میکروحفره‌ها و در نهایت جذب بالا، در فشارهای نسبی پایین مشاهده شده و در این نوع همدما، تنها چند لایه جذب اتفاق می‌افتد. منحنی دوم همدمای نوع دوم بوده که به‌طور معمول برای مواد غیرمتخلخل و یا جاذب‌های ماکروحفره که حاوی تعداد نامحدودی از لایه‌های جذب‌شونده هستند، می‌باشد. نقطه‌ی پیچ که نقطه‌ی تغییر جهت تقعر نمودار است، در واقع نقطه‌ای است که در آن اولین لایه‌ی جذب‌شونده کامل شده و جذب لایه‌های بعدی شروع می‌شود. منحنی سوم همدمای برگشت‌پذیر نوع سوم بوده و نمودار مقدار جذب شونده بر حسب فشار نسبی به‌صورت محدب می‌باشد که در واقع نشان‌دهنده‌ی برهمکنش نسبتا ضعیف بین جاذب و جذب‌شونده بوده و برهمکنش بین جذب‌شونده–جذب‌شونده نقش بسیار مهمی را بازی می‌نماید. این نوع همدما خیلی مرسوم نیست اما جذب نیتروژن روی پلی‌اتیلن و یا جذب بخار آب روی صفحه‌ی گرافیتی، نمونه‌هایی از این نوع همدما هستند. همدمای نوع چهارم در رابطه با به مواد مزوحفره می‌باشد و مهمترین مشخصه‌ی آن، هیسترزیس لوپ است که مربوط به میعانات حفره‌ها است. جذب محدود در فشارهای نسبی بالا، منجر به مسطح شدن همدما می‌شود که نشان‌دهنده‌ی پر بودن کامل حفره‌ها است. قسمت اول این همدما شبیه به همدمای نوع دوم است. پنجمین نمودار، منحنی نوع پنجم تقسیم‌بندی آیوپاک بوده که همدمای نوع پنجم نیز در میعانات حفره‌ها و هیسترزیس مشاهده می‌شود. اگر چه برخلاف همدمای نوع چهارم، قسمت اول شاخه‌ی جذب شبیه به همدمای نوع سوم است که نشان‌دهنده‌ی برهمکنش ضعیف بین جاذب و جذب‌شونده می‌باشد.

آخرین منحنی همدمای نوع ششم تقسیم‌بندی آیوپاک می‌باشد که یک مورد خاص بوده که جذب گام به گام لایه‌ها را روی سطح یکنواخت و غیرمتخلخل، خصوصا سطوح نامتقارن کروی شکل و غیرقطبی نشان می‌دهد. مقدار تیزی هر مرحله جذب به میزان دما و همگن بودن سطح جاذب بستگی دارد (Farrokhpey *et al.*, 2019).

نتایج و بحث

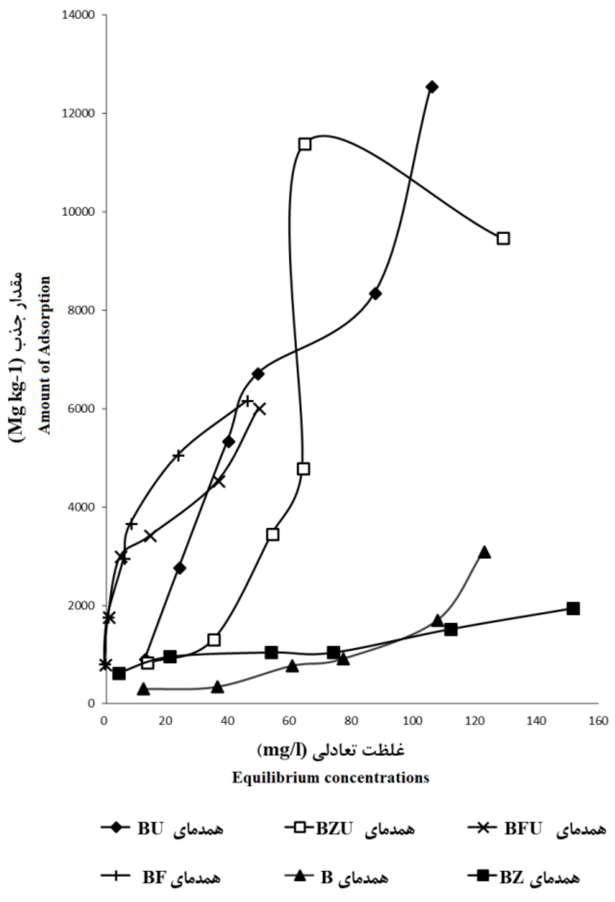
مقدار نیترات جذب‌شده توسط تیمارهای آزمایش از محلول‌ها در غلظت‌های تعادلی به‌دست‌آمده در شکل ۲ نشان داده‌شده‌است. همدمای L شکل برای BF، BFU و BU نشان می‌دهد که نیترات میل نسبتا بالایی برای جذب روی سطح جاذب از خود نشان می‌دهد که با یافته‌های ولنگ و همکاران (Wang *et al.*, 2007) مطابقت دارد.

کرینی و بادوت (Crini & Badot, 2008) نیز اشاره کردند که منحنی L شکل نشان‌دهنده‌ی تمایل زیاد نیترات به جذب بر روی سطح جاذب در غلظت‌های پایین است و با افزایش غلظت پوشش روی سطح جاذب، شیب منحنی کاهش می‌یابد. با توجه به شکل منحنی در تیمار BF، این همدمای برگشت‌پذیر نوع اول بوده که در فشار نسبی موجود، مقدار جذب‌شونده، مقداری مشخص است و مربوط به همدمای جذب مواد میکروحفره می‌باشد. تیمار BFU مطابق با همدمای نوع دوم است که به‌طور معمول برای مواد غیرمتخلخل و یا جاذب‌های ماکروحفره که حاوی تعداد نامحدودی از لایه‌های جذب‌شونده هستند، می‌باشد. این تفاوت شکل منحنی و تغییر همدمای نوع اول به همدمای نوع دوم در این جاذب، ناشی از اثر اولتراسونیک در فرآیند جذب نیترات می‌باشد. منحنی تیمارهای BZ و BU که مشابه با همدمای نوع ششم تقسیم‌بندی آیوپاک می‌باشد، یک مورد خاص بوده که جذب گام به گام لایه‌ها را روی سطح یکنواخت و غیرمتخلخل، خصوصا سطوح نامتقارن کروی شکل و غیرقطبی نشان می‌دهد (Farrokhpey *et al.*, 2019).



شکل ۱- انواع همدماهای جذب براساس مقدار ماده‌ی جذب‌شونده برحسب فشار نسبی

Figure 1- Types of adsorption isotherms based on the amount of adsorbed material in terms of relative pressure



شکل ۲- مقدار نیترات جذب‌شده توسط تیمارهای آزمایش از محلول‌ها در غلظت‌های تعادلی به‌دست‌آمده

Figure 2- The amount of nitrate adsorbed by the test treatments from solutions at Equilibrium concentrations obtained

منحنی تیمار B همدمای برگشت‌پذیر نوع سوم بوده و نشان‌دهنده‌ی برهمکنش نسبتا ضعیف بین جاذب و جذب‌شونده بوده و برهمکنش بین جذب‌شونده-جذب‌شونده نقش بسیار مهمی را بازی می‌نماید. همچنین منحنی تیمار BZU مشابه منحنی نوع پنجم تقسیم‌بندی آیوپاک بوده که در میعانات حفره‌ها و هیسترزیس مشاهده می‌شود (Brunauer *et al.*, 1938). همچنین مطابق شکل ۲، منحنی همدمای جذب برای BZU، S شکل است. همدماهای نوع S نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ماده‌ی جذب‌شده (آلاینده)، در ابتدا شیب افزایش می‌یابد، اما در نهایت با پر شدن محل‌های خالی جذب، شیب کاهش می‌یابد و به صفر می‌رسد (Alashti *et al.*, 2024). به‌صورت کلی با توجه به مقادیر به‌دست آمده برای پارامترهای درصد حذف نیترات از محلول و جذب بالای نیترات در تیمارهای BF و BFU، این ۲ تیمار به‌عنوان بهترین تیمارها انتخاب شدند.

غلظت اولیه‌ی محلول یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب نیترات توسط جاذب‌ها می‌باشد. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول ۵ تیمارهای BF و BFU با مقادیر ۳/۳۴ و ۳/۶۶ $mg\ g^{-1}$ دارای بیشترین مقادیر ماکزیمم ظرفیت جذب (Qm) بوده و تیمارهای BZ و B به‌ترتیب با مقادیر ۱/۳۴ و ۱/۶۳ $mg\ g^{-1}$ دارای کمترین مقادیر Qm می‌باشند که می‌توان علت این امر در زغال‌های زیستی با پوشش آهن را به این واقعیت نسبت داد که بیشتر سطح زغال زیستی حامل بار منفی است، در حالی‌که آهن(III) با بار مثبت خود روی سطح زغال زیستی جذب می‌شود و به‌عنوان رابطی برای اتصال نیترات به آنیون‌ها و افزایش میزان جذب عمل می‌کند که با یافته‌های سامسوری و همکاران (Samsuri *et al.*, 2013) همخوانی دارد. نمودار تغییرات مقادیر جذب نیترات در ۶ غلظت مختلف در مقابل تغییرات غلظت تعادلی برای تیمارهای آزمایشی در شکل ۲ ارائه شده است. علاوه بر این، درصد جذب نیترات در زمان تعادل، pH بهینه و دوز جاذب برای غلظت‌های مختلف محلول‌های نیترات در جدول ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت نیترات محلول، نسبت بارگذاری یون‌ها بر روی سطح جاذب به دلیل دسترسی بیشتر و برخورد بیشتر یون‌ها با سطح جاذب افزایش می‌یابد و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (Amininejad *et al.*, 2019). در غلظت‌های پایین، یون‌های نیترات به‌طور مؤثری با مکان‌های روی سطح جاذب برهمکنش می‌کنند که منجر به درصد بالاتری از جذب می‌شود. در غلظت‌های بالاتر، راندمان جذب به دلیل اشباع مکان‌های جذب کاهش می‌یابد که با نتایج قربانی و همکاران (Ghorbani *et al.*, 2022) همخوانی دارد. با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد که احتمالا به‌دلیل گرادیان غلظت و نیروی محرکه‌ی بالاتر در غلظت‌های بالاتر است که این موضوع با نتایج درویشی و همکاران (Darvish *et al.*, 2021) همخوانی دارد. با این حال، این امر منجر به اشباع تمام مکان‌های جذب شده و در نتیجه مقدار نیترات کل جذب‌شده کاهش می‌یابد (Thorneby & Persson, 1999). برای تعیین غلظت بهینه با در نظر گرفتن راندمان حذف و جذب مطلوب، باید حدی در نظر گرفته شود که حداکثر مقدار آلاینده را با کمترین هزینه (مثلا استفاده از جاذب کمتر، رقیق کردن منابع آلوده و غیره) حذف نماید (Yazdani Sheldarreh *et al.*, 2018). بر این اساس، غلظت بهینه برای BFU 100 میلی‌گرم در لیتر می‌باشد که مقادیر راندمان حذف و ظرفیت جذب متناظر آن به‌ترتیب ۸۵/۲۶ درصد و ۳/۴۱ $mg\ g^{-1}$ بود. به‌طور مشابه، غلظت بهینه برای BF، 100 میلی‌گرم در لیتر، با مقادیر راندمان حذف و ظرفیت جذب به‌ترتیب ۹۱/۴۲ درصد و ۳/۶۵ $mg\ g^{-1}$ تعیین شد.

جدول ٤- درصد جذب نیترات در زمان تعادل، pH بهینه و دوز جاذب برای غلظت‌های مختلف محلول‌های نیترات

Table 4- Nitrate adsorption efficiency at equilibrium time, optimum pH and adsorbent dosage for different concentrations of nitrate solutions

	درصد جذب نیترات Percentage of nitrate adsorption					
غلظت اولیه نیترات Initial nitrate concentration	BF	BFU	BZ	BZU	B	BU
20	99.81	99.04	77.55	30.90	37.58	33.76
45	97.40	96.95	53.01	21.59	19.02	46.03
80	91.90	93.41	32.66	32.23	24.06	50.01
100	91.42	85.26	25.99	35.81	22.79	50.32
150	84.14	75.45	25.29	56.85	28.16	41.67
200	76.92	75.01	24.24	35.48	38.60	47.05

B زغال زیستی، BU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی، BZ؛ زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BZU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BF، زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر
BFU، اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر.

B; Biochar, BU; Ultrasonic and biochar, BZ; Biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},
BZU; Ultrasonic and biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},
BF, biochar (650 °C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1},
BFU, ultrasonic and biochar (650°C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1}.

نتایج نشـــان داد میزان جذب نیترات، با گذشـــت زمان افزایش می‌یابد که با نتایج فراســت و صـیادی (Farasat & Saiadi, 2023) مطابقت دارد. نتایج نشـــان داد که با افزایش غلظت اولیه‌ی نیترات از ۲۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، در تیمارهای BF، BZ و BFU، میزان جذب نیترات افزایش و درصـد حذف نیترات کاهش یافته اسـت و در تیمار B میزان جذب نیترات افزایش و درصـــد حذف نیترات در ابتدا کاهش و ســپس افزایش یافته اســت که نشـــان می‌دهد نیترات در غلظت‌های پایین میل بسیار بالایی برای جذب بر سطح جاذب دارد و با افزایش غلظت پوشش سطح جاذب کم شده و شیب منحنی کاهش می‌یابـد (Crini & Badot, 2008). در تیمـار BZU میزان جـذب نیترات و درصـد حذف نیترات تا غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافته اســت و با افزایش غلظت اولیه‌ی نیترات از ۲۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت نهایی نیترات بعد از جذب از ۱۳/۸۱ به ۶۴/۷۱ میلی‌گرم در لیتر رسیده است و کمترین میزان جذب نیترات در غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر (۰/۸۲ میلی‌گرم بر گرم) و بیشـــترین میزان جذب نیترات نیز در غلظت اولیه‌ی ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر (۱۱/۳۷ میلی‌گرم بر گرم) حاصل شد و سپس کاهش می‌یابد که در این صورت غلظت اولیـه‌ی ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر بـه‌عنوان بهترین غلظـت برای حـذف نیترات انتخاب می‌شـود که از نظر اقتصـادی نیز مقرون به صـرفه می‌باشد. در BU میزان جذب نیترات افزایش و درصد حذف نیترات در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته و در ادامه مجددا افزایش می‌یابد و به‌صـورت کلی دارای روند افزایشـی اسـت. در جدول ۴ و شـکل ۲ همدمای جذب نیترات در غلظت‌های نهایی محلول‌های نیترات توسط تیمارهای مختلف نشـان داده شـده اسـت. در تیمار BF میزان جذب افزایش می‌یابد و روند افزایشی دارد و در نقطه‌ای به ثبات نمی‌رسد که این موضـوع بیانگر ادامه‌دار بودن افزایش میزان جذب در غلظت‌های بیشتر محلول بوده و حاکی از قابلیت بالای این جاذب در فرآیند جذب نیترات می‌باشـد. همچنین با بررسـی نتایج در تیمار BZ، B، BFU و BU نتایج نشان داده شد که با افزایش غلظت اولیه‌ی نیترات از ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت نهایی نیترات بعد از جذب به‌ترتیب از ۴/۴۸ به ۱۵۱/۵۱، ۱۲/۴۸ به ۱۲۲/۷۹، ۰/۱۹ به ۴۹/۹۶ و ۱۳/۲۴ به ۱۰۵/۸۸ میلی‌گرم در لیتر برای این ۴ تیمار رسیده است و میزان جذب نیز از ۰/۶۲ به ۱/۹۳، ۰/۳ به ۳/۰۸، ۰/۷۹ به ۶ و ۰/۹ به ۱۲/۵۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش می‌یابد و روند افزایشی داشته‌اند و در نقطه‌ای به ثبات و شیب منحنی کم نرسیده‌اند که این موضوع بیانگر ادامه‌دار بودن افزایش میزان جذب در غلظت‌های بیشـتر محلول بوده و بیانگر تداوم روند جذب برای این جاذب‌ها در فرآیند جذب نیترات می‌باشـد.

لازم به ذکر اســت که در تیمار BFU مدت زمان تماس جاذب با نیترات و انجام فرآیند اولتراسـونیک تنها ۵ دقیقه بوده اسـت و در این مدت، میزان حذف نیترات از ۷۵/۰۱ تا ۹۹/۰۴ درصـد در غلظت‌های مختلف محلول نیترات رسـیده اسـت و حاکی از قابلیت بالای این شرایط آزمایشگاهی در فرآیند جذب نیترات می‌باشد. نتایج نشان داد که اســتفاده‌ی ترکیبی از اولتراســونیک در فرآیند تجزیه و تخریب آلاینده دارای راندمان بیشتری می‌باشد که با نتایج الماسی و همکاران (Almasi *et al.*, 2017) و عســگری و همکاران (Asgari *et al.*, 2013) مطابقت دارد. علت این موضـوع می‌تواند با افزایش یون هیدرونیوم در محلول آبی که در pHهای اسیدی بیشتر وجود دارد در ارتباط باشد. با توجه به کاهش میزان نیترات در محلول آبی در حضور اولتراســونیک می‌توان علت را در این نتایج به فرآیند تولید هیدروژن که از محصـولات اولتراسـونیک در محلول‌های آبی و در فرکانس‌های بیشتر از ۲۰ کیلوهرتز است نسبت داد که سبب احیای یون‌های نیترات می‌شود (Rashwan *et al.*, 2019). علاوه‌براین رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ و $H^{\cdot}$ تولیدشـده در فرآیند میکرواسـتریمینگ، دما و فشـار بالای میکروحباب‌ها در فاز میکرو و انرژی بسـیار بالای اولتراسـونیک (Shirsath *et al.*, 2012) می‌توانند در شـکسـتن پیوندها تأثیرگذار باشند. در فرآیند اولتراسونیک درون حفره‌های مولکول‌های آب فرآیند پیرولیز اتفاق افتاده که سـبب تولید رادیکال‌های هیدروکسـیل و اتم هیدروژن در فاز گازی شـده و در هنگام برخورد آلاینده‌ها با امواج اولتراسونیک، آلاینده‌ها با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و یا در اثر حرارت تجزیه می‌شـوند. ادامه‌ی واکنش‌ها سـبب ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل و تولید پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) می‌شود (Chowdhury & Viraraghavan, 2009). پراکسـید هیدروژن در واکنش‌های اکسـیداسـیون–احیا شـرکت و به‌عنوان یک احیاکننده یا اکسیدکننده عمل می‌کنند (Asgari *et al.*, 2013).

داده‌های به‌دسـت آمده از جذب نیترات توسـط تیمارهای آزمایش در مدل همدمای جذب فروندلیچ و لانگمویر قرار گرفت و برازش داده‌های جذب با معادلات همدمای لانگمویر و فروندلیچ به‌ترتیب با رسـم منحنی $1/q_e$ در مقابل $1/C_e$ و $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ مورد بررسـی قرار گرفتند. پارامترهای همدمای جذب که از طریق شـیب و عرض از مبدا نمودار خطی، با اسـتفاده از فرم خطی لانگمویر و فروندلیچ همراه با RMSE و ضـریب تعیین (r^2) محاسـبه شـده و در جدول ۵ آمده است.

جدول ۵- مقادیر پارامترهای همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ، ضرایب r^2 و RMSE

Table 5- The values of Langmuir and Freundlich isotherms parameters and R^2 and RMSE

پارامترهای مدل‌های همدمای جذب نیترات Parameters of isothermal models of nitrate adsorption								
	لانگمویر Langmuir				فروندلیچ Freundlich			
تیمار	Qm (mg/g)	K_L (L mg^{-1})	r^2	RMSE	K_F ((mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$)	n	r^2	RMSE
BF	3.345	8.491	0.894	0.122	1909.41	3.641	0.985	0.036
BFU	3.664	1.405	0.950	0.083	1484.22	2.942	0.981	0.039
BZ	1.341	0.184	0.806	0.152	386.63	3.562	0.856	0.059
BZU	-	-	0.886	4.469	26.24	0.795	0.799	0.187
B	1.632	0.016	0.713	0.606	18.49	1.047	0.806	0.157
BU	-	-	0.946	0.082	56.48	0.852	0.944	0.087

B؛ زغال زیستی، BU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی، BZ؛ زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BZU؛ اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر،
BF، زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر
BFU، اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با آهن ۳ ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

BZ; Biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},,B; Biochar, BU; Ultrasonic and biochar
BZU; Ultrasonic and biochar (650 °C) coated with zinc with a concentration of 40,000 mg L^{-1},
BF, biochar (650 °C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1},
BFU, ultrasonic and biochar (650°C) coated with trivalent iron at a concentration of 10,000 mg L^{-1}.

در تجزیه و تحلیل دو همدمای مورد مطالعه، مشاهده شد که همدمای فروندلیچ RMSE پایین‌تر و ضرایب تعیین (r^2) بالاتری برای BF، BFU، BZ و B دارند که نشان‌دهنده‌ی برازش بهتر مدل فروندلیچ در این تیمارها است که با نتایج فراستی و صیادی (Farasat & Saiadi, 2023) همخوانی دارد. تناسب بهتر همدمای جذب فروندلیچ ناهمگنی مکان‌های جذب سطحی زغال زیستی را نشان می‌دهد، که به این معنی است که فرآیند جذب به یک لایه‌ی تشکیل‌دهنده محدود نمی‌شود. جذب نیترات بر روی سطح زغال زیستی احتمالا تحت تأثیر جذب الکترواستاتیک و تبادل یونی قرار دارد (Bhatnagar *et al.*, 2008). از سوی دیگر، در تیمار BZU مقادیر RMSE و ضریب تعیین (r^2) در همدمای فروندلیچ کمتر از مقادیر متناظر آن در همدمای لانگمویر می‌باشد و در تیمار BU نیز با وجود تفاوت اندک با توجه به مقادیر ضریب تعیین (r^2) بالاتر و RMSE کمتر، مدل لانگمویر برازش بهتری نشان داد. این موضوع بیانگر این است که در تیمار BU سطوح جذب احتمالا دارای یکنواختی بیشتری هستند و فرآیند جذب در مناطق همگن روی سطوح جاذب انجام می‌شود. علاوه بر این، واکنش بین مواد جاذب حداقل است و پس از جذب تک‌لایه روی سطح جاذب، یون‌های نیترات تمام مکان‌های موجود را اشغال می‌کنند و منجر به عدم جذب بیشتر روی سطح جاذب می‌شوند. در بررسی همدمای فروندلیچ، مقادیر n که نشان‌دهنده‌ی توزیع ذرات مواد جذب‌شده بر روی سطح ماده‌ی جاذب است برای تیمارهای BF، BFU و BZ (مقادیر بین ۲ تا ۱۰) وضعیت جذب مطلوبی را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده‌ی مطلوب بودن شکل منحنی آن‌ها می‌باشد (جدول ۳). در تیمار B، مقدار n که بین ۱ و ۲ باشد، حالت جذب طبیعی را نشان می‌دهد و شکل منحنی خطی است (جدول ۳). برای BU و BZU، مقادیر n کمتر از ۱ حالت جذب ضعیف و شکل منحنی نامطلوب را نشان می‌دهد (جدول ۳). مقادیر ظرفیت جذب (K_F) به‌دست آمده برای BF، BFU و BZ که به‌ترتیب ۱۹۰۹/۴۱۴، ۱۴۸۴/۲۲ و ۳۸۶/۶۳ $((mg/g)(L/mg)^{1/n})$ بود، نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب بالای این جاذب‌ها برای نیترات است.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی در این پژوهش استفاده از زغال‌های زیستی ارزان‌قیمت کاه برنج و به کارگیری فناوری اولتراسونیک سبب کاهش قابل توجه نیترات در محلول آبی که یکی از چالش‌های مهم در استفاده از پساب‌های کشاورزی می‌باشد، گردید. از میان زغال‌های زیستی، زغال پوشش‌دار شده با آهن(III) و با غلظت محلول آهن ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (BF) دارای عملکرد بسیار خوبی در حذف نیترات از محلول‌های آبی بود. فناوری جدید اولتراسونیک توانست در مدت زمان ۵ دقیقه عملکرد جاذب‌های مورد آزمایش را بدون نیاز به شیک شدن مخلوط زغال زیستی و محلول نیترات بهبود بخشد به‌نحوی‌که در این مدت درصد جذب نیترات در تیمار اولتراسونیک و زغال زیستی (BU) تا حداکثر ۵۰/۳۲ درصد، در تیمار اولتراسونیک و زغال زیستی (۶۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) پوشش داده شده با روی با غلظت ۴۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (BZU) ۵۶/۸۵ درصد و در تیمار BFU ۹۹/۰۴ درصد به‌دست آمد. در تیمارهای BF و زغال زیستی با

پوشش آهن توام با اولتراسونیک (BFU) که بهترین عملکرد در حذف نیترات را داشـتند مدل فروندلیچ دارای برازش بهتری نسـبت به مدل لانگمویر بود. در بررســی مـدل فرونـدلیچ، تیمـارهـای BF و BFU وضـعیت جذب مطلوبی را نشــان دادند. همچنین با اســتناد به نتایج مربوط به این مدل، دو تیمار مذکور دارای ظرفیت جذب بالایی برای جذب نیترات می‌باشــند که با تولنایی اولتراســونیک در ایجاد تماس بیشتر آلاینده با سطح جاذب و واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی مرتبط با آن و بار مثبت ایجاد شده توسط آهن بر روی جاذب زغال زیستی در ارتباط می‌باشــند. به‌طور کلی می‌توان گفت که اســتفاده از فناوری اولتراســونیک می‌تواند در کاهش آلودگی نیترات در محلول‌های آبی و افزایش مزایای اقتصــادی اســتفاده از منابع آبی محدود و افزایش بهره‌وری مصـرف آب، مؤثر و مفید واقع شـود. این مزایا شـامل کاهش در زمـان مورد نیـاز برای تصــفیـه، انرژی مصــرفی، جاذب و دیگر هزینه‌های سیستم تصفیه می‌باشد.

References

1. Abd-Elaty, I., Kuriqi, A., & Shahawy, A.E. (2022). Environmental rethinking of wastewater drains to manage environmental pollution and alleviate water scarcity. *Natural Hazards*, *110*(3), 2353-2380. https://doi.org/10.1007/s11069-021-05040-w
2. Alashti, M.R., Khoshravesh, M., Sadeghzadeh, F., & Azamathulla, H.M. (2024). Evaluation of the effect of ultrasonic waves in the removal of nitrate from aqueous solution by activated carbon coated with zinc and iron. *PhD thesis at Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources*, Page 6. (In Persian with English abstract)
3. Almasi, H., Asgari, G., Leili, M., Sharifi, Z., & Seid-Mohammadi, A. (2017). The study of phenol removal from aqueous solutions using oxidizing agents of peroxide hydrogen, persulfate and periodate activated by ultrasound. *Scientific journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, *15*(9), 835-848. (In Persian with English abstract)
4. Amininejad, M., Maroosi, A., Broomandnasab, S., Moazed, H., & Farasat, M. (2019). Evaluation of nitrate removal from aqueous solution by nanostructure of Conocarpus. *Irrigation and Water Engineering*, *10*(1), 166-179. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22125/IWE.2019.95882
5. APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd Edition, American Public Health Association, Washington DC.
6. Asgari, G., Seid Mohammadi, A., Chavoshani, A., & Rahmani, A.R. (2013). Microwave/ H_2O_2 efficiency in pentachlorophenol removal from aqueous solutions. *Journal of Research in Health Sciences*, *14*(1), 36–39.
7. Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y.H., Jung, W., Lee, S.H., Kim, S.J., Lee, G., Suk, H., & Kim, H.S. (2008). Removal of nitrate from Water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, *43*, 886-907. https://doi.org/10.1080/01496390701787461
8. Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1938). *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309-319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023
9. Caravelli, A.H., De. Gregorio, C., & Zaritzky, N.E. (2012). Effect of operating conditions on the chemical phosphorus removal using ferric chloride by evaluating orthophosphate precipitation and sedimentation of formed precipitates in batch and continuous systems. *Chemical Engineering Journal*, *209*, 469–477. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.039
10. Cataldo, D.A., Maroon, M., Schrader, L.E., & Youngs, V.L. (1975). Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissues by nitration of salicylic acid. Commun. *Soil Science and Plant Analysis*, *6*(1), 71-80. https://doi.org/10.1080/00103627509366547
11. Chowdhury, P., & Viraraghavan, T. (2009). Sonochimical degradation chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes-a review. *Science of the Total Environment*, *407*(8), 2474–2492. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.031
12. Crini, G.G., & Badot, P.M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, *33*, 399-447. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001
13. Darvish, M., Taghavi, L., Moradi Dehaghi, S., & Karbassi, A.R. (2021). Fixed–bed column studies of nitrate ion adsorption using modified montmorillonite adsorbent. *Applied Research in Chemical – Polymer Engineering*, *4*(4), 89-105. (In Persian with English abstract)
14. Dehgan, T., Gholami Sefidkouhi, M.A., Khoshravesh, M., & Samadani Langroudi, N. (2021). Use of modified nano particles of beech leaves for nitrate removal from aqueous solutions in the column system. *Journal of Water and Soil Science*, *25*(1), 205-217. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.47176/jwss.25.1.12491
15. Farasat, M., & Saiadi, M. (2023). Removal of nitrate, ammonium and phosphate from water using activated carbon. Journal *of New Approaches in Water Engineering and Environment*, *1*(2), 127-137. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22034/nawee.2023.384829.1035
16. Farrokhpey, F., Mofarah, E., & Nik Khasal, R. (2019). Introduction with surface analyses based on physical adsorption-desorption. *Iranian Journal of Laboratory Knowledge*, *4*(6), 7-12.
17. Ghorbani, M., Broomandnasab, S., & Houshmand, A. (2022). Nitrate absorption from aqueous solution using

sugarcane bagasse biochar, broken ceramic and Cocopit. *Wetland Ecobiology Scientific Journal*, *14*(51), 35-48. (In Persian with English abstract)

18. Jaafarzadeh, N., Ahmadi, M., Amiri, H., Yassin, M.H., & Martinez, S.S. (2012). Predicting Fenton modification of solid waste vegetable oil industry for arsenic removal using artificial neural networks. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *43*, 873–878. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.05.008
19. Karimi, M., Entezari, M.H., & Chamsaz, M. (2010). Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, *17*(4), 711-717. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.12.002
20. Kilpimaa, S., Runtti, H., Kangas, T., Lassi, U., & Kuokkanen, T. (2015). Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 1354-1364.
21. Miler, M.P., Duvall, M., & Sohi, S. (2011). Localisation of nitrate in the rhizosphere of biochar-amended soils. *Journal of Soil Biology and Biochemistry*, *43*, 2243-2246. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.07.019
22. Mook, W.T., Chakrabarti, M.H., Aroua, M.K., Khan, G.M.A., Ali, B.S., Islam, M.S., & Abu Hassan, M.A. (2012). Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*, *285*, 1-13.
23. Rashwan, S.S., Dincer, I., Mohany, A., & Pollet, B.G. (2019). The Sono-Hydro-Gen process (Ultrasound induced hydrogen production): Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(29), 14500-14526. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.115
24. Reusch, T.B.H., Dierking, J., Andersson, H.C., Bonsdorff, E., Carstensen, J., Casini, M. (2018). The Baltic Sea as a time machine for the future coastal ocean. *Science Advances*, *4*, 8195. https://doi.org/10.1126/sciadv.aar8195
25. Sainan, D., & Sartaj, M. (2016). Statistical analysis and optimization of ammonia removal from landfill leachate by sequential microwave/aeration process using factorial design and response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 100-108. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.029
26. Samsuri, W.A., Sadegh– Zadeh, F., & She–Bardden, J.B. (2013). Adsorption of as(III) and as (V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*, 981-988. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009
27. Serediak, N.A., Prepas, E.E., & Putz, G.J. (2014). *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, *11*, 305-323. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00908-6
28. Shakeri, N., Ghorbani, H., & Ghaffarian Moqarrab, M.E. (2017). Investigating the effect of acidity and humic acid on the removal efficiency of nitrate from water by zero iron nanoparticles. *Bi-Monthly Scientific-Research Journal of Water and Sewage*, *28*(3), 63-55.
29. Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., & Gogate, P.R. (2012). Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—a review of current status. Chemical Engineering and Processing: *Process Intensification*, *53*, 10-23. https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.003
30. Smith, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. Mc Graw- Hill Chemical Engineering Series, 3rd edition. New York.
31. Tang, Y., Alam, M.S., Konhauser, K.O., Alessi, D.S., Xu, S., Tian, W., & Liu, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production*, *209*, 927-936. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268
32. Thorneby, L., & Persson, K. (1999). Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *Journal of Agricultural Engineering Research*, *74*, 159–170.
33. Wang, Y., Gao, B., Yue, W.W., & Yue, Q.Y. (2007). Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Physicochemical and Engineering Aspects*, *308*, 1-5. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.05.014
34. Westlund, H. (2014). Social Capital and Governance for Efficient Water Management: Chapter 5. In K. Kobayashi, I. Syabri, I.R.D. Ari, & H. Jeong (Eds). *Community Based Water Management and Social Capital. London: IWA Publishing*, 59-68.
35. Yazdani Sheldarreh, M., Gholami Sefidkohi, M.A., & Ziatabar Ahmadi, M. (2018). Purification of nitrate-contaminated water using micro and nano absorbent structures made of rice and wheat. *Irrigation and drainage master's thesis*. Agricultural Engineering Faculty, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources. (In Persian with English abstract)
36. Zameni, L., Sadeghzadeh, F., & Jalili, B. (2016). Nitrate leaching in soil amended with biochar and biochar with iron coating. *Master's thesis in soil science, majoring in soil chemistry and fertility*. Faculty of Agricultural Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources. (In Persian with English abstract)